Vorträge.

Über die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen.

Von dem w. M. Ernst **Brücke.**

Man hat bisher allgemein angenommen, der Harn gesunder Menschen enthalte keinen Zucker, weil er weder mit Hefe versetzt die Alkoholgährung eingeht, noch die Polarisationsebene dreht, noch bei der Trommer'schen Zuckerprobe einen rothen oder gelben Niederschlag von Kupferoxydul oder Oxydulhydrat hervorbringt.

Durch die Gährung oder den Polarisationsapparat kann man bekanntlich nur einigermassen bedeutende Mengen von Zucker nachweisen, sehr kleine durfte man nur noch durch die Trommer'sche Probe zu entdecken hoffen; der Schluss also, dass im Harn gesunder Menschen gar kein Zucker sei, stützte sich wesentlich auf das negative Resultat der letzteren.

Man hat aber auch verschiedene andere Mittel empfohlen, um kleine Mengen von Zucker im Harn zu entdecken. Da sich Traubenzucker mit Kali bräunt, so hat Heller vorgeschlagen, den zu untersuchenden Urin mit Ätzkali zu versetzen und dann zu erwärmen. Wenn er sich bräunt, schliesst man auf Zucker. Stellt man diesen Versuch mit dem Urin gesunder Menschen an, so wird man bemerken, dass es kaum einen solchen gibt, der sich nicht etwas bräunte.

Um sich hiervon zu überzeugen, füllt man ein Reagirglas mit Urin und Ätzkali- oder Ätznatronlösung, mischt durch Umgiessen in ein anderes gleich weites Reagirglas und theilt die Flüssigkeit dann so ein, dass sich die Hälfte in dem einen, die andere Hälfte in dem andern Glase befindet.

Man erwärmt sofort das eine langsam, etwa bis sich die ersten Zeichen des beginnenden Siedens einstellen, und vergleicht es dann mit dem anderen; man wird stets finden, dass es intensiver gefärbt ist. Um sich zu überzeugen, dass der Farbenunterschied nicht etwa von

der Temperatur abhängt, kühlt man das Glas in Wasser. Die Differenz nimmt nicht ab; sie bleibt sich gleich oder nimmt noch zu. Diese Differenz ist freilich nicht der Art wie beim Diabetischen, dessen Urin aus blassem Strohgelb in tiefes Braun übergeht, aber sie ist immerhin merklich und oft bedeutend.

Prof. Böttger hat in neuerer Zeit eine Zuckerprobe vorgeschlagen, welche darin besteht, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Kali versetzt, basisch salpetersaures Wismuthoxyd hinzumischt und kocht. Ist Zucker darin, so oxydirt sich dieser unter dem Einflusse des Kali und reducirt dabei das weisse Wismuthsalz zu schwarzem Wismuthpulver.

Wenn man diese Probe mit dem Urine ganz gesunder Menschen anstellt, so wird man wiederum kaum jemals einen solchen finden, bei dem sich das Wismuthsalz nicht mehr oder weniger dunkel färbte, besonders wenn man das Erwärmen nicht zu kurze Zeit fortsetzt und die Probe auch noch eine Weile nachher beobachtet, indem sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten oft langsam schwarzes Wismuth herabsenkt.

Die Flüssigkeit selbst erscheint dabei dunkler, fast wie Rauchtopas, und auf dem grauen Bodensatze lagert sich nach und nach eine dünne, sammtschwarze Schicht ab.

Man könnte glauben, die Schwärzung rühre von Schwefelverbindungen im Urin her, welche den Schwefel im unoxydirten Zustande enthalten.

Man kann sich in jedem einzelnen Falle durch einen leichten Gegenversuch überzeugen, ob dies der Fall sei. Man mische zu dem mit Kali versetzten Urine statt des Wismuthsalzes etwas Mennige oder feingepulverte Bleiglätte und koche dann. Man wird finden, dass sich in der Regel, wenn kein Eiweiss zugegen ist, die Flüssigkeit nicht schwärzt und sich keine Flocken von Schwefelblei abscheiden. Die Schwärzung des Wismuthsalzes rührt also nicht von Schwefelwismuth, sondern von Wismuthmetall her.

Wenn aber hier eine Reduction stattfindet, warum reducirt dann der Harn gesunder Menschen bei der bekannten Trommer'schen Zuckerprobe nicht auch Kupferoxyd zu Kupferoxydul? Die Antwort auf diese Frage lautet, dass eine solche Reduction in der That stattfindet, dass nur kein rother Niederschlag entsteht, weil die Fällung des Oxyduls durch einen andern Körper verhindert wird.

Um sich hiervon zu überzeugen, stelle man folgenden Versuch an. Man versetze den Urin eines gesunden Menschen mit Kali und füge dann so viel von einer verdünnten Kupfervitriollösung hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich blau oder blaugrün gefärbt ist, nicht mehr; dann erwärme man. Man wird bemerken, dass die blaue oder blaugrüne Farbe verschwindet und der gelben oder braunen Platz macht. Nun giesse man die Hälfte der Flüssigkeit in eine Abrauchschale und schwinge sie darin herum, so dass sie rasch Sauerstoff aus der Luft absorbiren kann, und man wird bemerken, dass sie sich mehr und mehr grün färbt. Um die Grösse der Farbenveränderung zu beurtheilen, giesst man die Flüssigkeit wieder in ein Reagirglas und vergleicht sie mit der anderen Hälfte der Probe; diese ist nach wie vor gelb, wenn man sie aber längere Zeit an der Luft stehen lässt, so färbt sie sich erst oberflächlich und endlich in der ganzen Masse grün. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie Jeder leicht einsehen wird, die, dass eine Oxydullösung sich zu Oxydlösung oxydirt, diese letztere ist an sich blau und gibt mit dem durch die Einwirkung des Kali vertieften Gelb des Harns grün.

Wenn der Harn mit Kali erwärmt wird, so zeigt schon der Geruch, dass sich Ammoniak entwickelt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab gibt, in die Öffnung des Reagirglases eingesenkt, dicken Salmiaknebel. Es liegt also nahe, anzunehmen, dass das im Harn fertig gebildete und das durch Einwirkung von Kali auf andere Substanzen erzeugte Ammoniak das Oxydul in Lösung erhält. Wenn man zu einer verdünnten Kalilösung wenig Zucker und eine ziemliche Menge Ammoniak hinzusetzt und die Flüssigkeit durch Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriollösung bläut, so kann man sie durch Erwärmen entfärben, ohne dass sich Oxydul ausscheidet, und lässt man dann die farblose oder vielmehr schwach gelbliche Flüssigkeit Sauerstoff absorbiren, so färbt sie sich wieder blau.

Es zeigt dies zunächst, dass das negative Resultat der Trommer'schen Probe uns nicht berechtigt, das Nichtvorhandensein von Zucker im Urin zu behaupten.

Auch wenn die Ausscheidung von Oxydul oder Oxydulhydrat nicht ganz ausbleibt, können die übrigen Bestandtheile des Harns doch das Aussehen der Probe beträchtlich verändern.

Oft stösst man auf Harn, der sich bei der Trommer'schen Probe mehr oder weniger stark trübt, aber weder das rothe Sediment von

Kupferoxydul, noch das schön gelbe von Oxydulhydrat gibt. Die Trübung ist gleichmässig durch die ganze Masse verbreitet und diese bietet bald ein grünlich-graues, bald ein lehmfarbenes, bald ein schmutzig-gelbes Ansehen dar. Während von der Oberfläche mehr oder weniger von einem grünlichen Lichte zerstreut wird, erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Strahle in der Regel gelb. Da diese Erscheinungen weder die gewöhnlichen der mit Erfolg angestellten Zuckerprobe, noch die des normalen Urins sind, so findet man sie mitunter als zweifelhaftes Resultat der Trommer'schen Probe citirt.

Ich habe sie in allen ihren Abstufungen hervorgebracht, indem ich verschiedenen Proben von normalem Urin kleine Mengen von diabetischem hinzusetzte.

Es stellt sich nun die weitere Frage, ob die reducirende Substanz des normalen Urins Zucker sei.

Die tiefere Färbung, welche der Urin durch Kochen mit Kali annimmt, kann für sich allein wohl nicht als ausreichender Beweis dafür angesehen werden und eben so wenig möchte ich mir nach dem Geruche der mit Kali gekochten Flüssigkeit ein Urtheil zutrauen. Andererseits müssen wir zugeben, dass das Vorkommen kleiner Mengen von Zucker im Urin keineswegs unwahrscheinlich ist, ja wir kennen jetzt zweierlei Quellen, aus denen er möglicher Weise herstammen kann. Erstens kann er fertig gebildet aus dem Blute in den Urin übergehen und zweitens könnte er vielleicht im Harne selbst durch langsame Zersetzung aus Herrn Edward Schunk's indigobildender Substanz entstehen [1]. In der That begegnen wir in der Literatur einer Menge von Angaben, nach denen Zucker im

---

[1]) Man erhält dieselbe an Bleioxyd gebunden nach Herrn Schunck's Vorschrift, wenn man den mit basisch-essigsaurem Blei rein ausgefällten und filtrirten Harn mit Ammoniak versetzt und den dadurch entstehenden Niederschlag auf dem Filtrum sammelt. Zersetzte ich diesen Niederschlag mit Salzsäure, welche 220 Grammen Cl H im Litre enthielt, so setzte sich auf der vom Chlorblei abfiltrirten dunkel gefärbten Flüssigkeit ein Häutchen von Indigo ab, ganz so, wie es Herr Schunk beschreibt; wenn ich aber den Niederschlag mit einer kalten verdünnten Lösung von Oxalsäure zersetzte, so erhielt ich eine sehr blassgelbe Flüssigkeit, die gleich frisch untersucht Zuckerreactionen gab, d. h. sie färbte sich mit Kali dunkler gelb, schwärzte das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd und reducirte aus Kupferlösungen in der Wärme eine kleine Menge schön rothen Oxyduls. Wurde dagegen der Niederschlag in Wasser aufgeschlemmt und mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so liess sich vom

Harn enthalten war nicht nur bei diabetischen, sondern auch bei anderen Individuen nach Resorption einer reichlichen Mahlzeit, nach einem epileptischen Anfalle, nach Chloroform- oder Äther-Narkose, während der Schwangerschaft, während des Säugens oder nach Unterdrückung der Milchsecretion etc.; aber eben so oft ist auch diesen Angaben widersprochen worden und die Fragen sind unentschieden geblieben, meistens weil, wie wir oben gesehen haben, die Beweismittel, welche man auf beiden Seiten in Händen hielt, kein volles Vertrauen verdienten. Besonders erwähnen will ich hier den Streit, der in neuerer Zeit zwischen den Herren Blot und Leconte vor der Pariser Akademie geführt wurde.

Am 6. October 1856 theilte Herr Blot der Akademie mit, dass der Urin vieler Schwangeren und aller Säugenden vom Beginne der Milchsecretion an Zucker enthalte. Er habe sich hiervon überzeugt, 1. durch die Reductionsprobe mittelst des *liqueur cupropotassique*, 2. durch die Bräunung mit Kali, 3. durch Gährung, 4. durch den Polarisations-Apparat. Er gab sogar an, dass er in einem Falle 8 Grammen Zucker in 1000 Grammen Urin gefunden habe.

Dagegen erklärte am 29. Juni 1857 Herr Leconte in Rücksicht auf diese Mittheilung, dass es ihm niemals gelungen sei Alkoholgährung einzuleiten, und dass die Kupferreduction nicht von Zucker herrühre, sondern von verschiedenen Substanzen, zumeist von Harnsäure, die im Urine der Säugenden in besonders reichlicher Menge enthalten sei. In der That machte auch bald darauf Herr N. J. Berlin bekannt, dass die Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen mit etwas Harnsäure einen erst gelben, dann rothbraunen Niederschlag gebe [1]). Dennoch ist die Frage durch Herrn Leconte keineswegs endgiltig entschieden. Es ist allerdings beachtenswerth, dass es ihm nie gelang Alkoholgährung einzuleiten, aber selbst wenn dies unmöglich wäre, so würde dadurch nur die Abwesenheit verhältnissmässig grosser Mengen von Zucker erwiesen sein. Die übrigen Versuche, welche Herr Leconte für die Richtigkeit seiner Ansicht und gegen

---

Schwefelblei eine ganz farblose Flüssigkeit abfiltriren, die sich beim Concentriren auf dem Wasserbade grau-röthlich, fast violet färbte und in diesem Zustande reichliche Mengen von Kupferoxyd reducirte.

[1]) Chemisches Centralblatt, 7. Oct. 1857. (Aus dem Journal für prakt. Chemie Bd. 71, S. 184.)

Herrn Blot anführt, scheinen mir ihrer Natur nach nicht beweisend zu sein.

Die Harnsäure wirkt zwar auf die Fehling'sche Flüssigkeit, aber sie reducirt das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd nicht und bräunt sich auch nicht mit Kali, während doch Herr Blot ausdrücklich angegeben hatte, dass dies letztere mit dem Urin der Schwangeren und Säugenden der Fall sei.

Um die gänzliche Abwesenheit des Zuckers im Harn der Säugenden zu beweisen, fällte Herr Leconte den Urin mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, die abfiltrirte Flüssigkeit reducirte noch, er versetzte sie desshalb mit Ammoniak und filtrirte wieder, das Filtrat gab bei der Reductionsprobe kein Oxydul und eben so wenig die durch Zersetzen des Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit. Es muss hier sogleich erwähnt werden, dass wenig Sicherheit vorhanden war kleine Mengen von Zucker in einer ammoniakreichen Flüssigkeit mittelst der herkömmlichen Reductionsprobe (Herr Leconte bediente sich einer vorher zubereiteten alkalischen Kupferlösung als Probeflüssigkeit) aufzufinden; aber selbst angenommen, es sei weder in der Flüssigkeit noch im Niederschlage Zucker gewesen, so macht sich Herr Leconte selbst den Einwand, dass sich derselbe in Folge der Einwirkung des Ammoniaks zersetzt haben konnte. Er schlägt desshalb noch einen zweiten Weg ein. Er versetzt 4 Litre stark sauren Urin einer Säugenden mit Essigsäure und dampft sie bis auf $1/5$ ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt dann mit Alkohol von 38°, filtrirt vom Präcipitat ab, verjagt den Alkohol und probirt mittelst der Kupferlösung. Er erhielt nur *„une reduction insignifiante beaucoup plus faible que celle de l'urine."* Da dieses Verfahren auch von Anderen für ganz sicher gehalten wird, so habe ich es näher geprüft. Ich setzte zu dem Urin eines gesunden Mannes so viel von dem eines diabetischen, dass bei der Trommer'schen Probe eine ziemlich reichliche Ausscheidung von sehr fein vertheiltem, sich schlecht absetzendem Oxydulhydrat erfolgte. Dann verfuhr ich nach Herrn Leconte's Vorschrift. Beim Probiren des Rückstandes der alkoholischen Lösung erhielt ich während des Erwärmens kein Oxydul, erst am andern Tage hatte sich aus einer der Proben solches abgesetzt. Nichts desto weniger war dieser Rückstand stark reducirend; er schwärzte basisch salpetersaures Wismuthoxyd vollständig und entfärbte beträchtliche Mengen

einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; zugleich aber entwickelte sich ein stechender Geruch nach Ammoniak, welches die Ausscheidung des gebildeten Oxyduls verhinderte. Das Vorhandensein desselben wurde durch Reoxydation an der atmosphärischen Luft bewiesen. Dies Verfahren leistet also für die Auffindung kleinerer Mengen von Zucker keineswegs das, was man von ihm erwartet hat.

Ich untersuchte nun ohne Zusatz von diabetischem Urin noch den Harn eines erwachsenen Mannes, eines Knaben von 8 und eines Knaben von 4 Jahren auf demselben Wege und fand, dass der erwähnte Rückstand in allen drei Fällen basisch salpetersaures Wismuthoxyd reducirte und kleine Mengen von Kupferlösung entfärbte, ohne dass jedoch Oxydul in Pulverform ausgeschieden worden wäre.
